

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

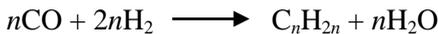
#### 2.1 Sintesis Fischer-Tropsch

Sintesis *Fischer-Tropsch* merupakan suatu jalur untuk mengubah gas sintesis ( $H_2$  dan  $CO$ ) menjadi rantai hidrokarbon yang panjang. Proses sintesis ini dibantu oleh suatu katalis padat. Pertumbuhan rantai hidrokarbon pada reaksi *Fischer-Tropsch* dapat menghasilkan produk seperti gas metana ( $C_1$ ), *liquefied petroleum gas* ( $C_2 - C_4$ ), *gasoline* ( $C_5 - C_{10}$ ), kerosen ( $C_{11} - C_{13}$ ), diesel ( $C_{14} - C_{19}$ ) dan *wax* ( $C_{20+}$ ) [18]. Reaksi *Fischer-Tropsch* merupakan kombinasi dari reaksi oligomerisasi yang disimpulkan sebagai berikut [19]:

1. Sintesis n-parafin



2. Sintesis 1 - olefin



3. Sintesis 1 - alkohol



4. Sintesis asam karboksilat



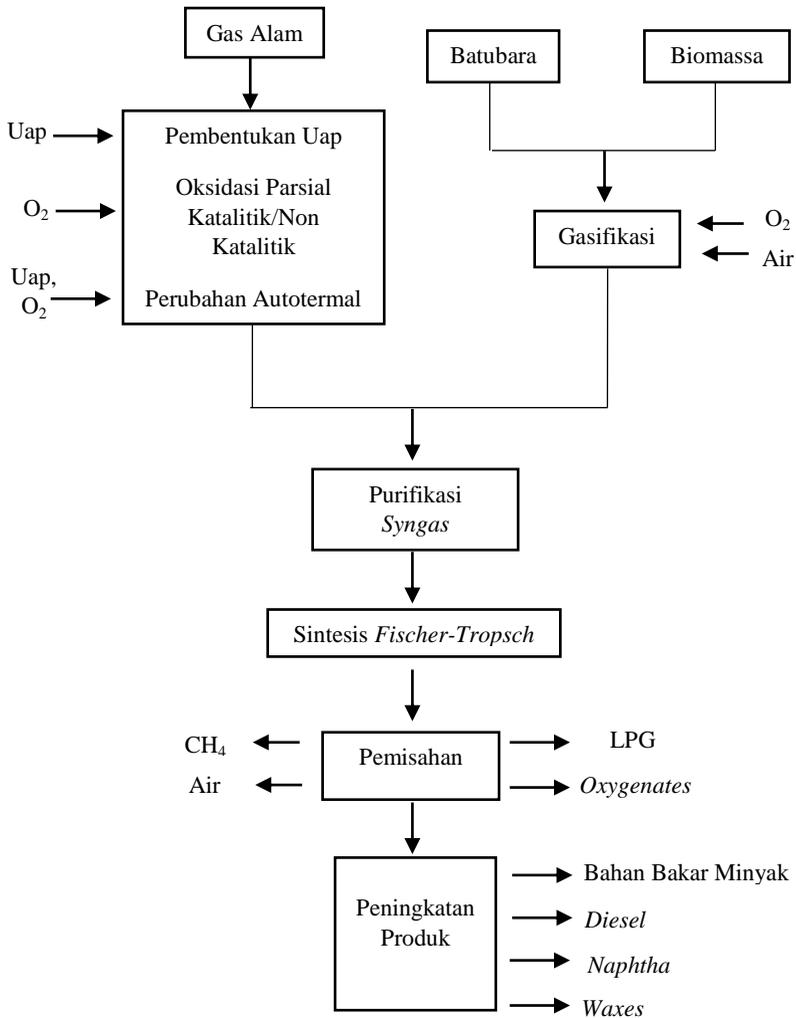
Selama ini, bahan baku yang dapat digunakan dalam membuat gas sintesis (*syngas*) adalah gas alam, batubara, dan biomassa. Untuk bahan baku berupa batubara dan biomassa, gas sintesis dapat diperoleh melalui proses gasifikasi. Sementara bahan baku yang berasal dari gas alam dapat dibantu dengan proses penguapan dan penambahan oksigen untuk menghasilkan gas sintesis [20].

Katalis memegang peran penting dalam proses konversi gas sintesis ( $CO$  dan  $H_2$ ) menjadi rantai hidrokarbon. Katalis yang digunakan secara umum dalam sintesis *Fischer-Tropsch* yaitu logam kobal ( $Co$ ), besi ( $Fe$ ), nikel ( $Ni$ ), dan ruthenium ( $Ru$ ). Katalis *Fischer-Tropsch* konvensional biasanya didesain untuk menunjukkan selektivitas katalitik yang tinggi terhadap hidrokarbon  $C_{5+}$  dan selektivitas rendah terhadap produk hidrokarbon  $C_1 - C_4$  dan  $CO_2$ . Pertimbangan lainnya untuk memilih peran katalis terhadap sintesis *Fischer-Tropsch* adalah aktivitas katalis, stabilitas, dan pengaturan panas reaksi [4].

Keberhasilan dari suatu sintesis *Fischer-Tropsch* dapat dilihat dari jenis katalis yang digunakan. Logam nikel merupakan katalis hidrogenasi yang sangat aktif dan akan terbentuk metana sehingga Ni tidak cocok digunakan. Kobal, ruthenium, dan besi merupakan katalis yang lebih efektif. Dari tiga jenis katalis tersebut, ruthenium merupakan katalis yang memiliki biaya mahal. Logam kobal memiliki tingkat hidrogenasi lebih tinggi dibandingkan logam besi yang diberi alkali sehingga menghasilkan lebih banyak metana dan sedikit olefin. Selain itu, suhu juga dapat menentukan keberhasilan sintesis *Fischer-Tropsch*. Semakin tinggi suhu yang digunakan dalam proses sintesis, maka selektivitas  $\text{CH}_4$  akan meningkat [21].

Dalam aplikasinya untuk menghasilkan produk yang diinginkan, katalis akan mengalami beberapa mekanisme dalam sintesis *Fischer-Tropsch*. Mekanisme awal pernah diusulkan oleh Fischer yang kemudian disempurnakan oleh Rideal dengan melibatkan interaksi permukaan karbida. Anderson mengusulkan sebuah mekanisme yang melibatkan gugus fungsi  $=\text{CH}(\text{OH})$  untuk menjelaskan proses pembentukan alkohol dan produk senyawaan oksigen lainnya. Pichler dan Schulz juga menjelaskan mekanisme insersi CO. Selama dua puluh tahun terkakhir, mekanisme mengalami perkembangan pesat sehingga terdapat pernyataan yang menjelaskan bahwa senyawa karbena terlibat dalam mekanisme pertumbuhan rantai melalui insersi CO untuk pembentukan senyawaan oksigen [21,22].

Berikut adalah diagram alir secara umum dari proses pembuatan gas sintesis:



**Gambar 2. 1** Skema proses sintesis *Fischer-Tropsch* (Gambar diambil dari literatur [20]).

## 2.2 Sintesis *Fischer-Tropsch* Berbasis Logam Besi

Bila dibandingkan dengan logam kobalt, logam besi lebih reaktif untuk reaksi formasi oksigenat, terutama alkohol, aldehyd, keton, ester dan sejumlah kecil asam. Katalis besi akan cenderung membentuk beberapa senyawa kimia seperti oksida besi dan karbida besi yang sesuai untuk reaksi gas sintetis dengan kandungan hidrogen rendah ( $H_2/CO < 1$ ). Logam besi lebih ekonomis bila dibandingkan dengan logam kobalt tetapi sangat rentan terhadap peracunan katalis seperti sulfur (S) [23].

Katalis berbasis besi dapat ditingkatkan aktivitasnya dengan menambahkan tembaga (Cu) sebagai promotor. Penambahan tembaga (Cu) dapat menghasilkan proses reduksi oksida besi pada temperatur yang rendah dan mendukung pembentukan fasa aktif [24]. Silika juga dapat ditambahkan ke dalam katalis berbasis besi sebagai pengemban. Penambahan silika selama presipitasi akan menghasilkan ukuran kristal besi yang lebih kecil dan dapat menyebabkan ikatan yang kuat antara besi dan silika [9].

## 2.3 Silika Gel

Silika gel adalah senyawa hasil polimerisasi asam silikat yang memiliki ikatan kuat dengan struktur tiga dimensi yang berasal dari silika koloid [14]. Silika gel merupakan padatan anorganik dengan kestabilan termal dan mekanik yang relatif tidak mengembang dalam pelarut organik [25]. Silika gel dapat dibentuk melalui proses penggumpalan sol natrium silikat. Sol tersebut dapat mengalami dehidrasi sehingga berubah menjadi padatan atau butiran mirip kaca yang bersifat tidak elastis. Sifat ini yang menyebabkan silika gel dapat dimanfaatkan sebagai zat penyerap, pengering, dan penopang katalis [26].

Rumus kimia dari silika gel secara umum adalah  $SiO_2 \cdot xH_2O$ . Struktur satuan mineral dari silika pada umumnya mengandung kation  $Si^{4+}$  yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion  $O^{2-}$ . Susunan tetrahedral  $SiO_4$  pada silika gel ini tidak beraturan. Silika gel memiliki karakteristik yang unik, yaitu porositas tinggi (80-90%), densitas yang rendah (0,003-0,35  $g/cm^3$ ), konduktivitas termal rendah ( $< 0,005 W/mK$ ), indeks bias rendah ( $\sim 1,05$ ), dan luas permukaan yang tinggi (500-1600  $m^2/g$ ) [27].

## 2.4 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan metode preparasi padatan dengan teknik temperatur rendah yang melibatkan transisi dari suatu sistem dengan partikel-partikel mikroskopik. Partikel tersebut akan terdispersi dalam suatu cairan (sol) menjadi material makroskopik (gel) yang mengandung cairan. Ketika cairan menguap, maka yang tertinggal adalah material keras seperti gelas. Metode ini sesuai untuk preparasi *thin film* dan material berbentuk *powder* [28]. Prinsip dari metode sol gel yaitu penambahan bahan yang dimobilisasikan pada saat matriks berbentuk sol menuju ke arah pembentukan padatan (gel) [26].

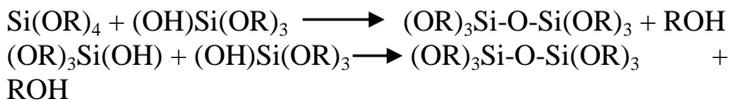
Dari beberapa tahapan proses sol gel, terdapat dua tahapan umum dalam pembuatan metal oksida melalui proses sol gel yaitu hidrolisis dan polikondensasi [29]. Pada tahap hidrolisis, logam prekursor dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, basa, atau netral sehingga menghasilkan sol koloid. Kecepatan hidrolisis akan bergantung pada konsentrasi logam prekursor dan ammonia yang digunakan. Setelah mengalami hidrolisis, maka reaksi kondensasi akan terjadi. Pada tahap kondensasi, gugus hidroksil dari produk intermediet akan bereaksi dengan gugus etoksi dari prekursor yang lain pada kondensasi alkohol atau dengan gugus hidroksil dari produk intermediet yang lainnya pada kondensasi air untuk membentuk jembatan Si-O-Si [30].

Reaksi yang terjadi dalam metode sol gel dapat dituliskan sebagai berikut [30]:

1) Hidrolisis

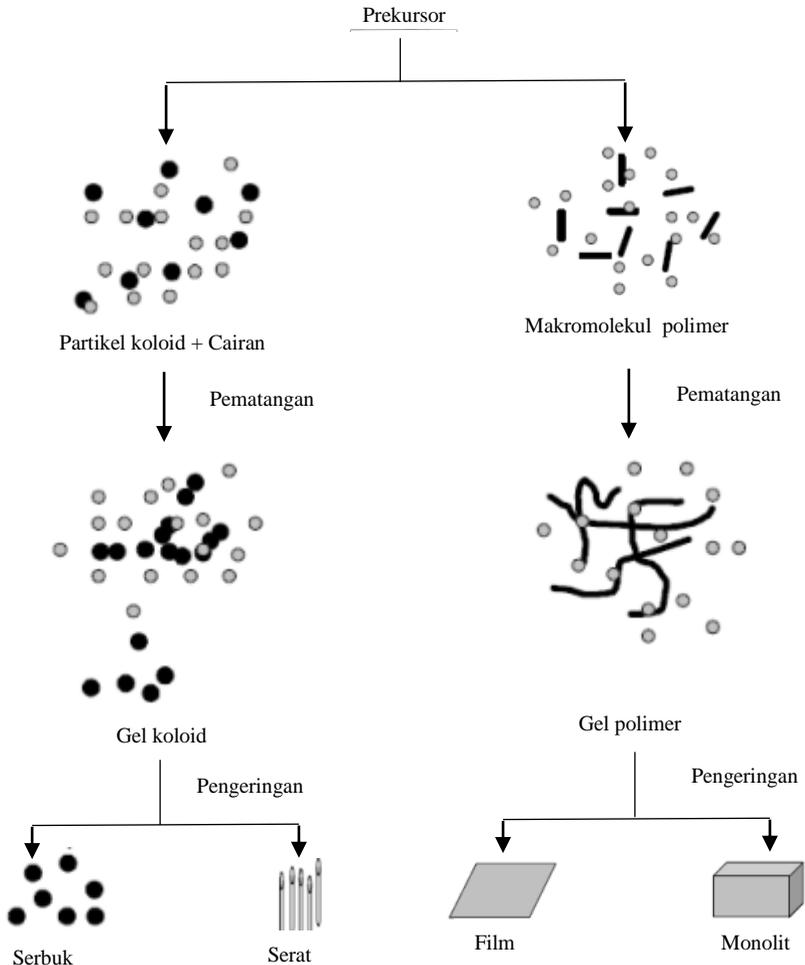


2) Kondensasi



Selain mengalami proses hidrolisis dan kondensasi, metode sol-gel juga melibatkan proses *aging* (pematangan). Proses tersebut dilakukan dengan cara mendinginkan gel di dalam larutan untuk mengubah sifat gel agar lebih kaku, kuat, dan menyusut [31]

Berikut adalah proses metode sol gel secara umum yang disajikan dalam bentuk diagram alir:



**Gambar 2.2** Skema umum proses pembuatan sol gel (Gambar diambil dari literature [29]).

Metode sol-gel dapat memberikan tingkat dispersi yang lebih tinggi dan lebih merata dari suatu fasa aktif bila dibandingkan dengan metode kopresipitasi [9]. Selain itu, keuntungan dari metode sol gel yaitu dapat menghasilkan tingkat homogenitas lebih baik

dengan pengaturan temperatur yang rendah, proses pemisahan dapat berlangsung dengan cepat, mempercepat proses kristalisasi dan menghasilkan kemurnian yang lebih baik [31].

## 2.5 Analisis Struktur Kristal Menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD)

*X-Ray Diffraction* merupakan suatu instrument yang dapat digunakan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Selain itu, instrument ini dapat mengidentifikasi fasa *bulk* suatu katalis. Dalam suatu analisis menggunakan XRD, kristal katalis akan memantulkan sinar X dan diterima oleh detektor. Apabila dilakukan suatu variasi dari sudut sinar X kedatangan maka akan diperoleh spektrum pemantulan spesifik yang berhubungan langsung dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi akan diplot berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal. Hukum Bragg menyatakan persamaan yang didasarkan asumsi bahwa permukaan sinar X yang dipantulkan adalah datar. Secara matematis, persamaan tersebut dapat dituli sebagai berikut [32]:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

dimana:

$\theta$  = sudut deviasi ( $^{\circ}$ )

$d$  = jarak antar bidang dalam kristal (m)

$\lambda$  = panjang gelombang (nm)

$n$  = orde (0,1,2,3,...)

Lebar peak XRD merupakan fungsi dari ukuran partikel, maka ukuran kristal dapat dinyatakan dalam persamaan Scherrer berikut [33]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

dimana:

$L$  = ukuran kristal

$K$  = faktor bentuk kristal (0,9)

$\theta$  = sudut difraksi ( $^{\circ}$ )

$\lambda$  = panjang gelombang sinar x (nm)

$\beta$  = nilai *Full Width at Half Maxima* (rad)

## 2.6 Analisis Tingkat Kekerasan Gel Menggunakan *Texture Analyzer*

Tingkat kekerasan dari suatu gel memiliki peran penting untuk proses pembentukan xerogel. Jika gel yang terbentuk tidak terlalu keras, maka xerogel tidak dapat terbentuk. Alat uji umum yang digunakan dalam pengukuran tingkat kekerasan meliputi mesin instron dan *texture analyzer*. Pada pengujian tingkat kekerasan dengan sistem tekan atau kompresi, bahan akan diuji menggunakan lengan penekan dengan diameter tertentu. Gaya tekan yang dibutuhkan menunjukkan derajat kekerasan dari suatu bahan. Tekanan yang seporos dengan suatu bahan uji dinyatakan dengan lambang  $\sigma$  (sigma) dengan satuan  $\text{N/m}^2$ . Gaya tekan yang diberikan pada sampel yang diuji dapat dihitung dengan rumus [34]:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

dimana:

F = intensitas gaya (N)

A = luas bahan uji ( $\text{m}^2$ )

$\sigma$  = tekanan ( $\text{N/m}^2$ )